

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 2 7 日
Date of Application:

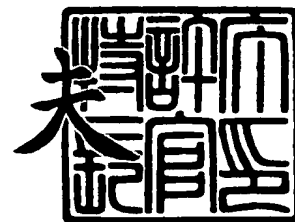
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 4 3 8 6 8
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 4 3 8 6 8]

出 願 人 東京応化工業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 6 2 7 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 PTOA-14378

【提出日】 平成14年11月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/027
G03F 7/004
G03F 7/038 601
G03F 7/039 601
C07C303/00
C07C309/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 中村 悦子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 脇屋 和正

【特許出願人】

【識別番号】 000220239

【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100089118

【弁理士】

【氏名又は名称】 酒井 宏明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036711

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 デュアルダマシン構造形成用埋め込み材料およびこれを用いたデュアルダマシン構造形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上の低誘電体層に形成された第 1 のエッチング空間と該第 1 のエッチング空間に連通するとともに該第 1 のエッチング空間と形状および寸法の異なる第 2 のエッチング空間とから少なくとも構成されるデュアルダマシン構造を形成するためのエッチング空間埋め込み材料であって、

所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分と溶媒とを含有していることを特徴とするデュアルダマシン構造形成用埋め込み材料。

【請求項 2】 前記樹脂成分が、少なくとも下記一般式 (1)

【化 1】



(式中、n は 1 以上の整数を表し、X は炭素原子数 1 ～ 10 の直鎖もしくは分岐状のアルキル鎖、芳香性もしくは脂環性の環状アルキル鎖、アルキルエステル鎖であり、Y は所定のエネルギーの印加を受けてスルホン酸残基を生じる置換基である。)

で表される繰り返し単位を有することを特徴とする請求項 1 に記載のデュアルダマシン構造形成用埋め込み材料。

【請求項 3】 前記スルホン酸残基を生じさせるために印加される所定のエネルギーが 80℃ 以上の熱であることを特徴とする請求項 1 に記載のデュアルダマシン構造形成用埋め込み材料。

【請求項 4】 前記一般式 (1) の置換基 Y が $\text{---SO}_3\text{R}_1$ もしくは $\text{---SO}_3^-\text{R}_2^+$ (式中、 R_1 および R_2 は 1 価の有機基) であることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載のデュアルダマシン構造形成用埋め込み材料。

【請求項 5】 前記有機基 R_1 が、炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基、あるいはヒドロキシアルキル基のなかから選ばれる 1 種であることを特徴とする請求項 4 に記載のデュアルダマシン構造形成用埋め込み材料。

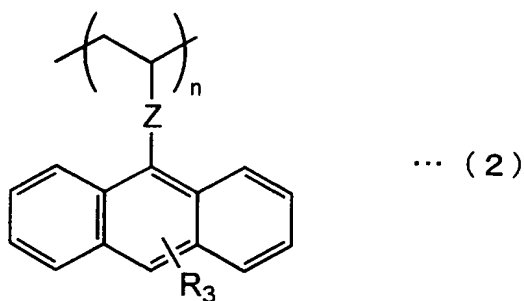
【請求項 6】 前記有機基 R_2 が、アルカノールアミン、およびアルキルアミンの中から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 4 に記載のデュアルダマシン構造形成用埋め込み材料。

【請求項 7】 前記所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分が、前記請求項 4 ～ 6 のいずれか一つに記載の樹脂成分と、アクリル酸またはメタアクリル酸あるいはそれらの誘導体との共重合体あるいは混合樹脂であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のデュアルダマシン構造形成用埋め込み材料。

【請求項 8】 前記所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分が、

前記請求項 3 ～ 6 のいずれか一つに記載の樹脂成分とアクリル酸またはメタアクリル酸あるいはそれらの誘導体との共重合体あるいは混合樹脂に対して、下記一般式 (2)

【化 2】



(式中、 n は 1 以上の整数を表し、 R_3 は水素原子、フッ素原子、水酸基、カルボキシル基、炭素原子数 1 ～ 5 のヒドロキシアルキル基、炭素原子数 1 ～ 5 のアルコキシアルキル基の中から選ばれる少なくとも 1 種であり、 Z は炭素原子数 1 ～ 10 の直鎖もしくは分岐状のアルキル鎖、芳香性もしくは脂環性の環状アルキル鎖、アルキルエステル鎖である。)

で表される繰り返し単位を共重合させた共重合体もしくは前記一般式 (2) で表

される繰り返し単位を有する樹脂化合物を混合させた混合樹脂からなる樹脂成分であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のデュアルダマシン構造形成用埋め込み材料。

【請求項 9】 さらに架橋剤を含有していることを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれか一つに記載のデュアルダマシン構造形成用埋め込み材料。

【請求項 10】

金属層を有する基板上に少なくとも低誘電体層からなる層間絶縁層を積層する層間絶縁層形成工程と、

前記層間絶縁層上にホトレジスト層を形成し、パターン露光の後、現像処理してホトレジストパターンを形成し、このホトレジストパターンをマスクとしてエッチングを行って前記層間絶縁層に第 1 エッチング空間を形成する第 1 エッチング空間形成工程と、

前記層間絶縁層上に、前記請求項 1 から 9 のいずれかの埋め込み材料を塗布することによって、埋込材層を形成するとともに、前記第 1 エッチング空間に埋込材を充填する埋め込み工程と、

前記埋込材層上にホトレジスト層を形成し、このホトレジスト層にパターン光を照射し、2.38wt% TMAH 現像液により現像して、ホトレジストパターンを形成するホトレジストパターン形成工程と、

前記ホトレジストパターンをマスクとしてエッチングを行って、前記第 1 エッチング空間の上部の前記層間絶縁層を所定のパターンに除去して前記第 1 エッチング空間と連通する第 2 エッチング空間を形成する第 2 エッチング空間形成工程と、

前記第 2 エッチング空間に残留している埋込材を剥離液によって除去する埋込材除去工程と、

を有することを特徴とするデュアルダマシン構造形成方法。

【請求項 11】

さらに、前記埋め込み工程の後に、前記層間絶縁層上の埋込材層の上に反射防止膜を形成する反射防止膜形成工程を有するとともに、前記ホトレジストパターン形成工程の後に、前記ホトレジストパターンをマスクとして前記反射防止膜の

露出部分をドライエッチングにより加工する反射防止膜加工工程を有することを特徴とする請求項 1 0 に記載のデュアルダマシン構造形成方法。

【請求項 1 2】 前記埋込材除去工程に用いられる剥離液が少なくとも水溶性アミン、および第 4 級アンモニウム水酸化物の中から選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 1 0 または 1 1 に記載のデュアルダマシン構造形成方法。

【請求項 1 3】 前記水溶性アミンが、アルカノールアミン、およびアルキルアミンから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 2 に記載のデュアルダマシン構造形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、基板上の低誘電体層に形成された第 1 のエッチング空間と該第 1 のエッチング空間に連通するとともに該第 1 のエッチング空間と形状および寸法の異なる第 2 のエッチング空間とから少なくとも構成されるデュアルダマシン構造を形成するためのエッチング空間埋め込み材料、および該埋め込み材料を用いたデュアルダマシン構造形成方法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、エッチング空間への入り込み特性が良好で、使用後の除去が容易で、エッチング空間をパターニングするレジスト層へ低誘電体層から発生する塩基性物質がアタックし、レジスト中の酸を失活させて、パターン解像性を劣化させるのを抑止してエッチング空間の解像性を高めることのできるデュアルダマシン構造形成用埋め込み材料および該埋め込み材料を用いたデュアルダマシン構造形成方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来技術】

周知のように、半導体集積回路における基本的配線構造は、半導体基板上に直接または間接的に形成された下層配線層と、この下層配線層上に層間絶縁層を介して形成された上層配線層とが、前記層間絶縁層を貫通するように形成されたビア配線によって接続されている構造である。この配線構造を複数化、多層化する

ことによって、半導体集積回路の多層配線構造が形成される。

【0003】

このような多層配線構造をエレクトロマイグレーション耐性に優れる銅を用いて実現するための方法として、デュアルダマシンプロセスが知られている。このデュアルダマシンプロセスでは、基板上の低誘電体層に形成された第1のエッチング空間と該第1のエッチング空間に連通するとともに該第1のエッチング空間と形状および寸法の異なる第2のエッチング空間とから少なくとも構成されるデュアルダマシン構造を形成する。このデュアルダマシン構造に導体材料を埋め込むことによって前述の配線構造が実現する。

【0004】

かかるデュアルダマシンプロセスの基本的工程を図1(a)～(d)および図2(e)～(h)を参照して説明する。

【0005】

まず、図1(a)に示すように、基板1上に層間絶縁層2を形成する。この層間絶縁層2を構成する材料は、 SiO_2 、カーボンドープドオキサイド(SiON)、 SOG (spin on glass) 等が用いられる。この層間絶縁層2の上にレジスト膜3を形成し、パターン化する。このパターン化したレジスト膜3をマスクとして層間絶縁層2を選択的にエッチングし、続いてレジスト層3を除去することによって、図1(b)に示すように、配線溝(トレンチ)4を形成する。次に、前述のように配線溝4を形成した層間絶縁層2の表面に、バリアメタル5を堆積させることによって、配線溝4の内面に、この配線溝4内に埋め込むことになる銅と層間絶縁層2との接着性を向上させると同時に銅の層間絶縁層2中への拡散を防止するためのバリアメタル膜を、形成する。その後、図1(c)に示すように、配線溝4内に銅を電解メッキなどを用いて埋め込み、下層配線層6を形成する。

【0006】

次に、この時点で層間絶縁層2の表面に付着している銅と残存バリアメタル5とを化学的研磨(CMP)により除去し、層間絶縁層2の表面を平坦化した後、その上に、順次、第1の低誘電体層7、第1のエッチングストッパ膜8、第2の

低誘電体層 9、および第 2 のエッチングストッパ膜 10 を積層する。次いで、前記第 2 のエッチングストッパ膜 10 の上に、ビアホール形成用のパターンを有するレジストマスク 11 を形成する。次に、図 1 (d) に示すように、前記レジストマスク 11 を用いてエッチングを行って、第 2 のエッチングストッパ膜 10、第 2 の低誘電体層 9、第 1 のエッチングストッパ層 8、および第 1 の低誘電体層 7 を貫通し、下層配線層 6 の表面に至るビアホール 12 を形成する。続いて、図 2 (e) に示すように、前記ビアホール 12 にホトレジスト材料などの埋込材 13 を充填する。この埋込材 13 をエッチバックして、図 2 (f) に示すように、所定厚みだけビアホール 12 の底部に残し、さらに、前記第 2 のエッチングストッパ膜 10 の上に、トレンチ形成用のパターンを有するレジストマスク 14 を形成する。このレジストマスク 14 を用いて、図 2 (g) に示すように、第 2 のエッチングストッパ膜 10 と第 2 の低誘電体層 9 とをエッチングしてトレンチ 15 を形成するとともに、ビアホール 12 の底部に残存している埋込材 13 を除去する。この後、前記ビアホール 12 とトレンチ 15 とに銅を埋め込んで、図 2 (h) に示すように、ビア配線 16 と上層配線層 17 とを形成する。これにより、下層配線層 6 と上層配線層 17 とがビア配線 16 によって電氣的に接続された多層配線構造が実現される。

【0007】

前記プロセスによって得られた多層配線構造において、トレンチが第 1 エッチング空間または第 2 エッチング空間に対応し、ビアホールが第 2 エッチング空間または第 1 エッチング空間に対応する。したがって、前記図 1 に示すプロセスでは、トレンチ 15 とこのトレンチ 15 の下に連通するビアホール 12 とがデュアルダマシン構造を構成している。

【0008】

ところで、上記デュアルダマシン構造形成方法において、埋込材が用いられているが、この埋込材の役割は、次のような点にある。すなわち、ビアホールを形成した後に、エッチングにてトレンチを形成する際、ビアホールの底部に基板が露出していると、基板表面に存在する下層配線層が、トレンチを形成するためのエッチングガスによって損傷し、配線不良等を引き起こすことになる。そこで、

ビアホールに埋込材を充填して、トレンチ形成工程中の下層配線層を保護する。

【0009】

この埋込材としては、従来、ホトレジスト組成物が用いられているが、ホトレジスト組成物をビアホールに充填した場合、気泡が発生して埋め込みが十分に行われないことがあるため、新たな埋込材として、熱架橋性化合物を有機溶剤に溶かした溶液を用いることが提案されている（特許文献1）。

【0010】

しかしながら、この有機膜を埋込材として用いる構成では、埋込材の役割を完了した後のビアホール内に残存する埋込材の除去が容易でなく、酸素プラズマアッシングによる除去処理が必要であるという問題点がある。そして、この場合、アッシングガス（主に酸素系ガス）が低誘電体層にダメージを与えるおそれがある。そのダメージとしては、低誘電体層の $\text{Si}-\text{R}$ 結合が $\text{Si}-\text{OH}$ 結合に変化する、あるいは誘電率（ k ）が増大するということが挙げられる。

【0011】

ところで、配線層を形成するときにホトレジストが用いられ、そのパターニングに露光が行われるが、その露光光がレジストの下層表面で反射されると、その反射光がレジストの非露光部に入射してレジストのパターン解像性を低下させてしまう問題点が知られている。この反射防止を目的とした下層膜をレジスト層の下に設ける技術が知られているが、この下層膜は、露光光の吸収特性が高い樹脂組成物から構成されており、上層レジストのパターニング光を吸収してレジスト下層の表面に到達するのを防止することにより、露光光の反射光が生じないようにする役割を果たす。この下層反射防止膜を形成する材料を前記デュアルダマシン構造形成用の埋め込み材料に転用することも可能であると考えられる。もし、この反射防止膜が O_2 プラズマアッシングを用いずに除去できるのであれば、前述のデュアルダマシン構造形成方法における問題点を解決することができることになる。

【0012】

前記反射防止膜の材料としては、従来、様々なものが提案されている。例えば、イミノスルホネート基を有する重合体と溶剤を含有する樹脂組成物が提案され

ている（特許文献 2）。

【0 0 1 3】

また、スルホン酸エステルを含む特定の置換基を有するヒドロキシスチレン単位を有するポリマーを含有してなる光吸収性ポリマーが開発され（特許文献 3）、この光吸収性ポリマーと溶剤とを含有してなる反射防止膜形成材料が提案されている（特許文献 4）。

【0 0 1 4】

前記特許文献 2 に開示の反射防止膜材料は、樹脂成分として、イミノスルホネート基を有する重合体が用いられており、この樹脂成分は、ホトレジスト用の剥離液に不溶である。したがって、この特許文献 2 に開示の技術では、上層のホトレジストパターンを剥離液にて除去した後、残った下層膜を O₂プラズマアッシングを施して除去している。

【0 0 1 5】

また、前記特許文献 3 および 4 に開示の樹脂成分もまた、ホトレジスト用剥離液に対して不溶であり、やはり、ホトレジストパターンを剥離液にて除去した後に、残った下層膜を O₂プラズマアッシングにより除去している。

【0 0 1 6】

したがって、従来の反射防止膜をデュアルダマシン構造形成用埋め込み材料に転用しても、埋込材の除去に伴う問題点の解決を図ることはできない。

【0 0 1 7】

これに対して、デュアルダマシン構造形成用埋め込み材料としてスピノングラス材料を用いることが考えられる。埋込材にスピノングラス材料を用いることは、例えば、特許文献 5 に開示されている。このスピノングラス材料は、剥離液により除去可能であるため、残留埋込材の除去に O₂プラズマアッシングを用いずに済み、低誘電体層が劣化されるという問題を回避することができる。

【0 0 1 8】

しかしながら、配線層を支持する層間絶縁層に低誘電体層を用いる場合にしばしば発生するポイズニング（poisoning）と呼称される現象が、デュアルダマシン構造の形成工程において、最近、問題になっており、この問題は、埋込材に前

記スピノングラス材料を用いた場合でも、さらに先のO₂プラズマアッシングにより除去するタイプの埋め込み材料を用いた場合でも、同様に発生しており、その解決が求められている。

【0019】

前述のポイズニングは、図2に示した配線形成プロセスの(g)工程において得られる第2のエッチング空間15の形状に大幅な不良を生じさせる。図3に、エッチング空間が正常な場合と空間形状に不良が生じた場合の模式図を示した。図3の(a)はポイズニング現象が生じずにトレンチ(第2エッチング空間)15が正常に形成できた場合の要部の拡大した平面図であり、(b)はポイズニング現象が発生してトレンチ(第2エッチング空間)15の形状が不良になった場合の要部の拡大した平面図である。また、図3において、図1および2に示した要素と同一構成要素には同一符号を付して説明を簡略化した。さらに、(b)は(a)に比べて倍率を幾分大きくして描いてある。図に見るように、ポイズニング現象が生じたときには、低誘電体層9から発生する塩基性物質によって埋込材およびホトレジスト層が劣化されて、レジストパターンがビアホール(第1エッチング空間)12に被さるように形成されてしまい、トレンチ15の形状に大きな乱れが生じている。

【0020】

前述のようなポイズニング現象は、層間絶縁層に低誘電体層を用いた場合に生じやすく、しかも、前記従来のデュアルダマシン構造形成用埋め込み材料では、抑止することができない。したがって、低誘電体層を用いたデュアルダマシン構造形成プロセスにおいて、エッチング空間への入り込み特性や、使用後の除去容易性を維持しつつ、ポイズニング現象を抑止することのできる埋込材の開発が望まれているのが、現状である。

【0021】

【特許文献1】

特開2002-033257号公報

【特許文献2】

特開平10-319601号公報

【特許文献3】

特表 2000-512336 号公報

【特許文献4】

特表 2000-512402 号公報

【特許文献5】

米国特許第 6329118 号公報

【0022】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、前記事情に鑑みてなされたもので、エッチング空間への入り込み特性や、使用後の除去容易性を維持しつつ、ポイズニング現象を抑止することのできるデュアルダマシン構造形成用埋め込み材料、および該埋め込み材料を用いたデュアルダマシン構造形成方法を提供することを課題とするものである。

【0023】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、前記課題を実現するために、鋭意、実験検討を重ねたところ、所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂を樹脂成分として含有させて埋め込み材料を構成すれば、エッチング空間への入り込み特性や、使用後の除去容易性を維持しつつ、ポイズニング現象を抑止できることを知るに至った。

【0024】

すなわち、前述のような埋め込み材料を用いて形成した下層膜は露光後のホトレジスト層を現像するための 2.38wt% の TMAH 現像液に対する耐性が高く、さらに所定のエネルギーを印加することにより形成された下層膜の樹脂成分の末端基の一部はスルホン基化され、水溶性アミンや第 4 級アンモニウム水酸化物に相溶性を持つことになる。これら水溶性アミンや第 4 級アンモニウム水酸化物を含有する溶液を剥離液として使用して、第 2 エッチング空間形成後の第 1 エッチング空間内の埋込材を剥離することができる。

【0025】

このように、本発明者らは、「所定のエネルギーが印加されることにより末端

基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂を樹脂成分として含有させた埋め込み材料」から形成した埋込材は、ホトレジスト現像工程に通常用いられる 2. 3 8 w t % T M A H 現像液に耐性が高いので、レジスト現像時に劣化することもなく、さらに、ホトレジスト剥離液にて容易に除去できるので、工程を簡略化できるばかりでなく、除去処理によって基板の誘電体層を劣化することもなく、また、低誘電体層から発生するアルカリ成分によるパターン劣化を抑止し、高いポイズニング防止特性を発揮し得ることを、知見するに至った。

【 0 0 2 6 】

本発明はかかる知見に基づいてなされたもので、本発明に係るデュアルダマシン構造形成用埋め込み材料は、基板上の低誘電体層に形成された第 1 のエッチング空間と該第 1 のエッチング空間に連通するとともに該第 1 のエッチング空間と形状および寸法の異なる第 2 のエッチング空間とから少なくとも構成されるデュアルダマシン構造を形成するためのエッチング空間埋め込み材料であって、所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分と溶媒とを含有していることを特徴とする。

【 0 0 2 7 】

また、本発明に係るデュアルダマシン構造形成方法は、金属層を有する基板上に少なくとも低誘電体層からなる層間絶縁層を積層する層間絶縁層形成工程と、前記層間絶縁層上にホトレジスト層を形成し、パターン露光の後、現像処理してホトレジストパターンを形成し、このホトレジストパターンをマスクとしてエッチングを行って前記層間絶縁層に第 1 エッチング空間を形成する第 1 エッチング空間形成工程と、前記層間絶縁層上に、前記請求項 1 から 9 のいずれかの埋め込み材料を塗布することによって、埋込材層を形成するとともに、前記第 1 エッチング空間に埋込材を充填する埋め込み工程と、前記埋込材層上にホトレジスト層を形成し、このホトレジスト層にパターン光を照射し、アルカリ現像液により現像して、ホトレジストパターンを形成するホトレジストパターン形成工程と、前記ホトレジストパターンをマスクとしてエッチングを行って、前記第 1 エッチング空間の上部の前記層間絶縁層を所定のパターンに除去して前記第 1 エッチング

空間と連通する第2エッチング空間を形成する第2エッチング空間形成工程と、前記第2エッチング空間に残留している埋込材を剥離液によって除去する埋込材除去工程と、を有することを特徴とする。

【0028】

なお、前記構成において、第1エッチング空間とは、トレンチもしくはビアホールを意味し、第2エッチング空間とは、ビアホールもしくはトレンチを意味している。

【0029】

【発明の実施の形態】

本発明のデュアルダマシ構造形成用埋め込み材料は、前述のように、所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分と、溶媒とを含有していることを特徴とするものである。

【0030】

かかる構成において、前記樹脂成分は、少なくとも下記一般式(1)

【化3】



(式中、nは1以上の整数を表し、Xは炭素原子数1～10の直鎖もしくは分岐状のアルキル鎖、芳香性もしくは脂環性の環状アルキル鎖、アルキルエステル鎖であり、Yは所定のエネルギーの印加を受けてスルホン酸残基を生じる置換基である。)

で表される繰り返し単位を有することを特徴とする。

【0031】

前記スルホン酸残基を生じさせるために印加される所定のエネルギーとしては、例えば、80℃以上の加熱処理等でスルホン酸残基を生じさせることができる。このような所定のエネルギーの印加は剥離処理における加熱とアルカリの協奏

作用によりさらに促進される。

【0032】

前記一般式(1)の置換基Yとしては、 $-SO_3R_1$ もしくは $-SO_3^-R_2^+$ (式中、 R_1 および R_2 は1価の有機基)が好ましい。

【0033】

前記有機基 R_1 としては、炭素原子数1~10のアルキル基、あるいはヒドロキシアルキル基のなかから選ばれる1種が好ましい。

【0034】

また、前記有機基 R_2 としては、アルカノールアミン、およびアルキルアミンの中から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0035】

さらに、前記所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分として、前述のいずれかの樹脂成分と、アクリル酸またはメタアクリル酸あるいはそれらの誘導体との共重合体あるいは混合樹脂を用いてもよい。

【0036】

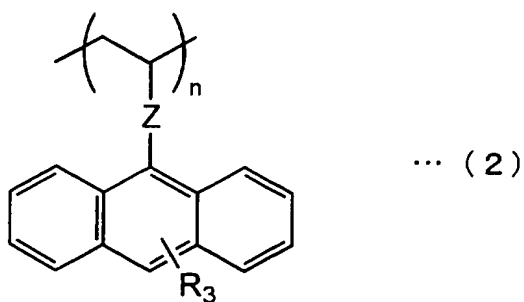
樹脂成分として、前記共重合体あるいは混合樹脂を用いる場合、その重合比あるいは混合比は、2.38wt% TMAH現像液に対する耐性があり、レジスト剥離液にて除去できるという効果を維持できる範囲にあれば、特に限定されない。

【0037】

さらにまた、前記所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分として、

前述のいずれかの樹脂成分とアクリル酸またはメタアクリル酸あるいはそれらの誘導体との共重合体あるいは混合樹脂に対して、下記一般式(2)：

【化 4】



(式中、 n は1以上の整数を表し、 R_3 は水素原子、フッ素原子、水酸基、カルボキシル基、炭素原子数1～5のヒドロキシアルキル基、炭素原子数1～5のアルコキシアルキル基の中から選ばれる少なくとも1種であり、 Z は炭素原子数1～10の直鎖もしくは分岐状のアルキル鎖、芳香性もしくは脂環性の環状アルキル鎖、アルキルエステル鎖である。)

で表される繰り返し単位を共重合させた共重合体もしくは前記一般式(2)で表される繰り返し単位を有する樹脂化合物を混合させた混合樹脂からなる樹脂成分を用いてもよい。

【0038】

前記一般式(2)の誘導体を用いて共重合体を調製し、その共重合体を樹脂成分として下層膜材料を構成すれば、樹脂成分のユニットにアントラセンが含まれることになり、このアントラセンは、特にKrFエキシマレーザを用いたリソグラフィにおいて吸収特性が高く、好ましい。

【0039】

本発明の埋め込み材料に用いる溶媒としては、従来の反射防止膜形成材料に用いられていたような溶媒を、特に制限することなく用いることができる。

【0040】

具体的には、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン、1,1,1-トリメチルアセトン等のケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノ

ノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、グリセリン、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール等の多価アルコール類およびその誘導体；ジオキサンのような環状エーテル類；乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス（2-ヒドロキシエチル）スルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類；N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド等のアミド類；N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシメチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン等のラクタム類； β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等のラクトン類；1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン類；等を挙げることができる。これらは1種を用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0041】

また、本発明に係る埋め込み材料には、架橋剤が含まれていてもよく、そのような架橋剤は、本発明に用いる樹脂成分を架橋させることができれば特に限定するものではないが、アミノ基および／またはイミノ基を有する含窒素化合物であって、この含窒素化合物中に存在する全てのアミノ基および／またはイミノ基において、少なくとも2つの水素原子がヒドロキシアシル基および／またはアルコキシアシル基で置換された含窒素化合物が好ましい。

【0042】

前記置換基の数は、含窒素化合物中、2以上、実質的には6以下とされる。

【0043】

具体的には、例えば、メラミン系化合物、尿素系化合物、グアナミン系化合物、アセトグアナミン系化合物、ベンゾグアナミン系化合物、グリコールウリル系化合物、スクジニルアミド系化合物、エチレン尿素系化合物等において、アミノ基および／またはイミノ基の2つ以上の水素原子が、メチロール基またはアルコキシメチル基あるいはその両方で置換された化合物等を挙げることができる。

【0044】

これらの含窒素化合物は、例えば、上記メラミン系化合物、尿素系化合物、グアナミン系化合物、アセトグアナミン系化合物、ベンゾグアナミン系化合物、グリコールウリル系化合物、スクシニルアミド系化合物、エチレン尿素系化合物等を、沸騰水中においてホルマリンと反応させてメチロール化することにより、あるいはこれにさらに低級アルコール、具体的にはメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール等と反応させてアルコキシ化することにより、得ることができる。

【0045】

また、前記架橋剤として、前記ヒドロキシアルキル基および／またはアルコキシアルキル基と、モノヒドロキシモノカルボン酸との縮合反応物を用いれば、レジストパターン下部の形状改善（フットイングの防止）効果が得られるので、好ましい。

【0046】

前記モノヒドロキシモノカルボン酸としては、水酸基とカルボキシル基が、同一の炭素原子、または隣接する二つの炭素原子のそれぞれに結合しているものが、フットイング防止の点から好ましい。

【0047】

また、モノヒドロキシモノカルボン酸との縮合反応物を用いる場合は、縮合前の架橋剤1モルに対して、0.01～6モル、好ましくは0.1～5モルの割合で、モノヒドロキシカルボン酸を縮合反応して得られる反応物を用いることが、フットイング防止効果を得る点から好ましい。この縮合反応は慣用の方法によっ

て行うことができる。

【0048】

なお、本発明において、前記架橋剤は、1種で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0049】

さらに、本発明に係る埋め込み材料には、高吸光性成分、酸性化合物、界面活性剤を、必要に応じて、添加可能である。

【0050】

前記高吸光性成分の添加効果は、露光光の吸収特性がさらに向上する点にある。この高吸光性成分としては、ホトレジスト層に照射される露光光に対して高い吸収特性を有し、露光光の低誘電体層へのエネルギー的影響を抑止できるものであればよく、特に制限はない。このようなものとして、例えば、サリシレート系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、シアノアクリレート系化合物、アゾ系化合物、ポリエーテル系化合物、アントラキノン系化合物、スルホン系化合物（好ましくは、ビスフェニルスルホン系化合物）、スルホキシド系化合物（ビスフェニルスルホキシド系化合物）、アントラセン系化合物等、いずれも使用することができる。これらの1種を用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0051】

なかでも、水酸基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、およびカルボキシル基の中から選ばれる少なくとも1つの置換基を有する、アントラセン系化合物、ビスフェニルスルホン系化合物、ビスフェニルスルホキシド系化合物およびベンゾフェノン系化合物は、吸収特性が高いので、これらの中から選ばれる少なくとも1種を用いることが、好ましい。これらの中で特に好ましいのは、例えば、アントラセン系化合物またはビスフェニルスルホン系化合物である。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0052】

前記酸性化合物の添加効果は、フタティングの防止特性が向上する点にある。このような酸性化合物としては、硫黄含有酸残基を持つ無機酸、有機酸またはそ

これらのエステル等や、活性光線により酸を発生する化合物（酸発生剤、例えばオニウム塩）等を挙げることができる。この酸性化合物を配合する場合の配合量は、全固形分 100 質量部に対して 30 質量部、好ましくは 20 質量部を上限として配合する。配合量はあまり少ないと添加効果が得られないが、前記上限値を超えるとレジストパターンの下部にくい込みを生じるおそれがあるのである。

【0053】

前記界面活性剤の添加効果は、埋め込み材料の塗布性およびエッチング空間への入り込みの向上である。このような界面活性剤としては、例えば、サーフロン SC-103、SR-100（以上、旭硝子株式会社製）、EF-351（東北肥料株式会社製）、フロラード Fc-431、フロラード Fc-135、フロラード Fc-98、フロラード Fc-430、フロラード Fc-176（以上、住友 3M 株式会社製）、メガファック R-08（大日本インキ株式会社製）等のフッ素系界面活性剤、を挙げることができる。

【0054】

この界面活性剤の添加量は、好ましくは、埋め込み材料中の全固形分の 200 ppm 未満の範囲で設定する。

【0055】

次に、本発明にかかるデュアルダマシン構造形成方法の一例を図 4（a）～（d）および図 5（e）～（i）を参照してさらに詳しく説明する。

【0056】

まず、図 4（a）に示すように、基板 21 上に低誘電体層（層間絶縁層）22 を形成する。この低誘電体層 22 の上にレジスト膜 23 を形成し、パターン化する。このパターン化したレジスト膜 23 をマスクとして低誘電体層 22 を選択的にエッチングし、続いてレジスト層 23 を除去することによって、図 4（b）に示すように、配線溝（トレンチ）24 を形成する。次に、前述のように配線溝 24 を形成した低誘電体層 22 の表面に、バリアメタル 25 を堆積させることによって、配線溝 24 の内面に、この配線溝 24 内に埋め込むことになる銅と低誘電体層 22 との接着性を向上させると同時に銅の低誘電体層 22 中への拡散を防止するためのバリアメタル膜を、形成する。その後、図 4（c）に示すように、配

線溝 24 内に銅を電解メッキなどを用いて埋め込み、下層配線層 26 を形成する。

【0057】

次に、この時点で低誘電体層 22 の表面に付着している銅と残存バリヤメタル 25 とを化学的研磨 (CMP) により除去し、低誘電体層 22 の表面を平坦化した後、その上に、順次、第 1 の低誘電体層 27、第 1 のエッチングストッパ膜 28、第 2 の低誘電体層 29、および第 2 のエッチングストッパ膜 30 を積層する (層間絶縁層形成工程)。

【0058】

次いで、前記第 2 のエッチングストッパ膜 30 の上に、反射防止膜 31 を形成する。この反射防止膜 31 の上にレジストを塗布し、ビアホール形成用のパターンニングを施して、レジストマスク 32 を形成する。次に、図 4 (d) に示すように、前記レジストマスク 32 を用いてエッチングを行って、反射防止膜 31、第 2 のエッチングストッパ膜 30、第 2 の誘電体層 29、第 1 のエッチングストッパ層 28、および第 1 の低誘電体層 27 を貫通し、下層配線層 26 の表面に至るビアホール 33 を形成する (第 1 エッチング空間形成工程)。

【0059】

続いて、前記レジストマスク 32 と反射防止膜 31 とを除去した後、図 5 (e) に示すように、前記第 2 のエッチングストッパ 30 上に、前記本発明のデュアルダマシン構造形成用埋め込み材料を塗布し、第 1 エッチング空間 33 を埋め込み、埋込材層 34 a を、第 1 エッチング空間 33 中に埋込材 34 b を形成する (埋め込み工程)。

【0060】

図 5 (f) に示すように、この埋込材層 34 の上にドライエッチングにより加工可能な反射防止膜 35 を積層し、この反射防止膜 35 上に、トレンチ形成用ホトレジストを塗布し、このホトレジスト層にパターン光を照射し、アルカリ現像液により現像して、ホトレジストパターン 36 を形成する (ホトレジストパターン形成工程)。

【0061】

次に、このレジストパターン 36 をマスクとして、レジストパターン 36 により覆われていない反射防止膜 35 の露出部分をドライエッチングにより加工する。続いて、前記レジストパターン 36 を用いて、第 2 のエッチングストップ膜 30 と第 2 の低誘電体層 29 とをエッチングして、図 5 (g) に示すようなトレンチ 37 を形成する（第 2 エッチング空間形成工程）。

【0062】

その後、剥離液を用いてビアホール 33 内の埋込材 34 a を、剥離液によって、ホトレジストパターン 36 および反射防止膜 35 とともに完全に除去する。この時点で、図 5 (h) に示すようなトレンチ 37 とビアホール 33 とからなるデュアルダマシン構造が形成される。

【0063】

続いて、前記ビアホール 33 とトレンチ 37 とに銅を埋め込んで、図 5 (i) に示すように、ビア配線 38 と上層配線層 39 とを同時に形成する。これにより、下層配線層 26 と上層配線層 39 とがビア配線 38 によって電氣的に接続された多層配線構造が実現される。

【0064】

なお、上記説明は、ビアホールを先に形成する場合を対象として行ったものであるが、トレンチを先に形成する場合もあり、その場合にも、本発明方法は適用可能であることは、明らかである。

【0065】

また、前述の説明では、埋め込み工程の後に、反射防止膜 35 を形成する工程を設け、その後のホトレジストパターン 36 の形成工程の後に、ホトレジストパターン 36 をマスクとした反射防止膜加工工程を設けたが、本発明方法では、特に必須の工程ではない。ただ、かかる反射防止膜 35 を設ければ、レジストパターン 36 を形成するときの露光光や加熱のエネルギーが低誘電体層 29 に悪影響を及ぼすのをさらに抑止することができ、ポイズニング現象の発生をより強く防止することができる。

【0066】

前記構成のデュアルダマシン構造形成方法において、前記埋込材除去工程 (h

）に用いられる剥離液は、少なくとも水溶性アミン、および第4級アンモニウム水酸化物の中から選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましい。なかでも好ましく用いられるのは、第4級アンモニウム水酸化物を含有するホトレジスト剥離液である。

【0067】

前記水溶性アミンとしては、アルカノールアミン、およびアルキルアミンから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0068】

このようなアミン系剥離液を含有する系の剥離剤には、さらに非アミン系水溶性有機溶剤、水、防食剤、界面活性剤等が配合されてもよい。

【0069】

前記非アミン系水溶性有機溶剤としては、例えば、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス（2-ヒドロキシエチル）スルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類；N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミド等のアミド類；N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシメチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン等のラクタム類； β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等のラクトン類；1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1，3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1，3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレン

グリコールモノメチルエーテル、グリセリン、1，2－ブチレングリコール、1，3－ブチレングリコール、2，3－ブチレングリコール等の多価アルコール類およびその誘導体を挙げることができる。これらは1種を用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0070】

本発明方法において、ホトレジスト層を形成するためのホトレジスト組成物は、特に限定されるものではなく、このホトレジスト組成物としては、水銀灯のi線、g線、そして、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、さらには、F₂エキシマレーザー等の露光光に対して通常用いられるホトレジスト組成物を用いることができる。

【0071】

本発明方法において、露光、現像処理は、通常のリソグラフィーで常用のプロセスを用いることができる。

【0072】

上記配線層用の導電体材料としては、Cuが好ましいが、Cu以外に、Cu合金、Al、Al合金等を用いてもよい。埋め込み配線層は電解めっき法などにより形成されるが、特に限定されない。

【0073】

上記低誘電体層に用い得る材料としては、カーボンドープオキサイド(SiOC)系、メチルシルセスキオキサン(MSQ)系、ヒドロキシシルセスキオキサン(HSQ)系の低誘電体材料を挙げることができる。前記カーボンドープオキサイド系の低誘電体材料としては、具体的には、Applied Materials 社製のブラックダイヤモンド(商品名)、Novelus Systems 社のコーラル(商品名)、日本ASM社製のAurora(商品名)等が挙げられる。また、前記メチルシルセスキオキサン系の低誘電体材料としては、具体的には、東京応化工業株式会社製の「OCD T-9」、「OCD T-11」、「OCL T-31」、「OCL T-37」、「OCL T-39」という商品名で市販されている材料等が挙げられる。さらに、前記ヒドロキシシルセスキオキサン系の低誘電体材料としては、具体的には、東京応化工業株式会社製の「OCD T-12」、「OCL T-3

2」という商品名で市販されている材料等が挙げられる。

【0074】

本発明方法において、低誘電体層は、前記配線層上、あるいは配線層上にバリア膜（エッチングストッパ層：SiN、SiC、SiCN、Ta、Ta₂N₅等）を形成した上に形成してもよい。低誘電体層の焼成温度は、通常、350℃以上のハードベークで行われる。

【0075】

上記ホトレジスト層は、水銀灯のi線、g線、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、電子線ビーム（EB：Electron Beam）向けに慣用されるホトレジスト材料を、リソグラフィ法により、用いることができる。

【0076】

また、本発明方法において、必要に応じて設ける前記反射防止膜としては、慣用のCF₄系エッチングガスや、N₂+O₂系エッチングガスによって、除去可能な市販の材料を使用することが可能である。この反射防止膜により露光光を吸収して下層に入射することを防止し得る。市販の反射防止膜材料としては、東京応化工業株式会社製の「SWK-EX1D55」、「SWK-EX3」、「SWK-EX4」、「SWK-T5D60」、「SWK-T7」等の商品名で市販されている材料や、Brewer science社製の「DUV-42」、「DUV-44」、「ARC-28」、「ARC-29」等の商品名で市販されている材料や、ShIPLEY社製の「AR-3」、「AR-19」等の商品名で市販されている材料等が挙げられる。

【0077】

上記反射防止膜を使用する場合、前述のように、第2エッチング空間を形成し、第1エッチング空間内の埋込材を除去した後、ホトレジスト膜および反射防止膜の除去を行う。

【0078】

これらの反射防止膜は、通常、酸素プラズマアッシング処理により除去されるが、この場合、低誘電体層へのダメージが発生するおそれがあり、アッシング処

理を採用することは好ましくない。そこで、本発明では、反射防止膜の除去処理は、残存する反射防止膜下層の埋込材層を除去して、リフトオフすることにより、実現することが好ましい。

【0079】

また、特に低誘電体層としてヒドロキシシルセスキオキサン系の材料を用いた場合には、He、Ar等の不活性ガスから発生するプラズマを照射する処理を行って、低誘電体層の表面を改質する。この表面改質処理により、残存する反射防止膜およびホトレジストパターンは、低誘電体層へのダメージを生じることなく、酸素プラズマ処理により除去することができる。

【0080】

【実施例】

以下、本発明の実施例を説明する。以下の実施例は、本発明を好適に説明する例示にすぎず、本発明をなんら限定するものではない。

【0081】

(実施例1～4)

埋め込み材料として、次の(A)、(B)、(C)、および(D)の樹脂組成物を調製した。

【0082】

(A) p-スチレンスルホン酸エチルからなる樹脂成分を、 γ -ブチロラクトン/乳酸エチル(2:8)からなる溶媒に溶解し、固形分濃度を6wt%に調整した樹脂組成物。

【0083】

(B) p-スチレンスルホン酸エチル:ヒドロキシエチルアクリレート(=5:5)からなる樹脂成分と、該樹脂成分量の20wt%相当量のサイメル1172(三井サイアナミッド社製テトラメチロールグリコールウリル)とを、乳酸エチルからなる溶媒に溶解し、固形分濃度を6wt%に調整した樹脂組成物。

【0084】

(C) p-スチレンスルホン酸エチル/9-ヒドロキシアントラセニルアクリレート(5:5)からなる樹脂成分を、 γ -ブチロラクトン/乳酸エチル(2

： 8) からなる溶媒に溶解し、固形分濃度を 6 w t % に調整した樹脂組成物。

【 0 0 8 5 】

(D) p - スチレンスルホン酸エチル / ヒドロキシエチルアクリレート / 9 - ヒドロキシアントラセニルアクリレート (4 : 3 : 3) からなる樹脂成分と、該樹脂の 2 0 w t % 相当量のサイメル 1 1 7 2 (三井サイアナミッド株式会社製 テトラメチロールグリコールウリル) と、前記 2 種の固形分量の 1 0 0 0 p p m 相当量のメガファック R 0 8 (大日本インキ株式会社製 フッ素系界面活性剤) とを、乳酸エチルからなる溶媒に溶解し、固形分濃度を 6 w t % に調整した樹脂組成物。

【 0 0 8 6 】

一方、C u 層を形成した基板上に、順次に、第 1 層として S i N 膜からなるバリア層を、第 2 層として低誘電体層 (O C D - T 1 2 : 東京応化工業株式会社製) を、第 3 層として S i N からなるバリア層を、第 4 層として低誘電体層 (O C D - T 1 2 ; 東京応化工業社製) からなる層間絶縁層を形成した。この層間絶縁層の上にホトレジスト組成物 (東京応化工業株式会社製 : 商品名 T D U R - P 6 3 0) を塗布し、1 2 0 ° C にて 9 0 秒間加熱処理して、膜厚 5 0 0 0 Å のホトレジスト層を形成した。このホトレジスト層を露光し、順次、露光後加熱 (1 1 0 ° C 、 9 0 秒間) 、現像処理を施して、2 5 0 n m のホトレジストパターンを形成した。このホトレジストパターンをマスクとして、前記層間絶縁層をエッチングし、前記 C u 層に連通するビアホールを形成した。

【 0 0 8 7 】

前記ホトレジストパターンを除去した後の前記層間絶縁層上に前記樹脂組成物 (A) ~ (D) を塗布することによって、層間絶縁層上に埋込材層を形成するとともに、前記ビアホール内に埋込材を入り込ませた。その後、2 0 0 ° C にて 9 0 秒間加熱焼成した。

【 0 0 8 8 】

前記埋込材層の上にホトレジスト組成物 (T D U R - P 6 3 0 : 東京応化工業株式会社製) を塗布し、9 0 ° C にて 9 0 秒間加熱処理して、膜厚 4 0 0 0 Å のホトレジスト層を形成した。このホトレジスト層を露光し、露光後加熱処理 (1 1

0℃、90秒間)を行い、その後、現像処理を施して、トレンチ形成用ホトレジストパターンを形成した。

【0089】

このときのトレンチ形成用ホトレジストパターンの形状を、走査型電子顕微鏡により観察した。その結果、(A)～(D)のいずれの埋め込み材料を用いた場合も、ポイズニングの悪影響によるパターン不良は発生しなかった。

【0090】

さらに、基板上に残留する埋込材層に対しては、基板を、ジメチルスルホキシドとモノエタノールアミンの混合溶剤(混合比=7:3)からなる剥離液に100℃、20分間浸漬することにより、剥離、除去した。

【0091】

このとき基板上の残留物の有無を走査型電子顕微鏡により確認したところ、(A)～(D)のいずれの埋め込み材料を用いた場合も、基板上に残留物は認められず、低誘電体層へのダメージも確認されなかった。

【0092】

(実施例5)

前記実施例3の樹脂組成物(C)を用いた埋め込み材料に対して、光酸発生剤であるTPS-109(緑化学社製)を、樹脂成分の3重量%相当量を配合した以外は、前記実施例と全く同様の手法にてデュアルダマシン構造を形成した。このときのトレンチ形成用ホトレジストパターンにはポイズニングの悪影響によるパターン不良は発生しなかった。また、剥離処理後の基板上の残留物も確認されなかった。

【0093】

(実施例6)

前記樹脂組成物(C)を用いた実施例3において、ホトレジスト層との中間層として反射防止膜(東京応化工業社製:商品名SWK-9L)を形成した以外は全く同様の条件にてデュアルダマシン構造を形成した。このときのトレンチ形成用ホトレジストパターンにはポイズニングの悪影響によるパターン不良は発生しなかった。また、剥離処理後の基板上の残留物も確認されなかった。

であり、Yは所定のエネルギーの印加を受けてスルホン酸残基を生じる置換基である。)

で表される繰り返し単位を有するものが好ましい。

【0097】

係る構成によって、本発明は、以下の効果を得ることができる。

(1) 本発明に用いる埋め込み材料は、ホトレジストのパターニング工程にて低誘電体層から発生するガス状または／および液状のアルカリ成分に高い耐性を持つので、前記アルカリ成分によってホトレジストパターンに不良が生じるというポイズニング現象を抑止することができ、それによって、デュアルダマシン構造のエッチング空間を優れた寸法安定性をもってパターニングすることが可能となる。

(2) ホトレジスト剥離液により除去可能であるため、誘電率(k)が3.0以下の低誘電体材料のようなO₂アッシングプラズマ耐性が低い材料を積層した半導体基板におけるデュアルダマシンのリソグラフィプロセスに用いるエッチング空間埋め込み材料として好適に用いることができ、それによって、低誘電体層の低誘電率を配線層を形成した後に至るまで適正值に維持することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

従来の埋め込み材料を用いたデュアルダマシンプロセスによる配線形成方法を説明するためのもので、(a)～(d)はリソグラフィーを用いた配線構造形成の工程図である。

【図2】

図1に続く後半の配線形成方法を説明するためのもので、(e)～(h)は図1の(d)に続くリソグラフィーを用いた配線構造形成の工程図である。

【図3】

低誘電体層にデュアルダマシン構造を形成する場合に発生するポイズニング現象を説明するためのもので、(a)はポイズニング現象が生じずに正常なパターニングが行われたエッチング空間パターンの要部の平面図であり、(b)はポイズニング現象が生じてパターニング不良を起こしたエッチング空間パターンの要

部の平面図である。

【図 4】

本発明の埋め込み材料を用いたデュアルダマシンプロセスによる配線形成方法を説明するためのもので、(a)～(d)はリソグラフィーを用いた配線構造形成の工程図である。

【図 5】

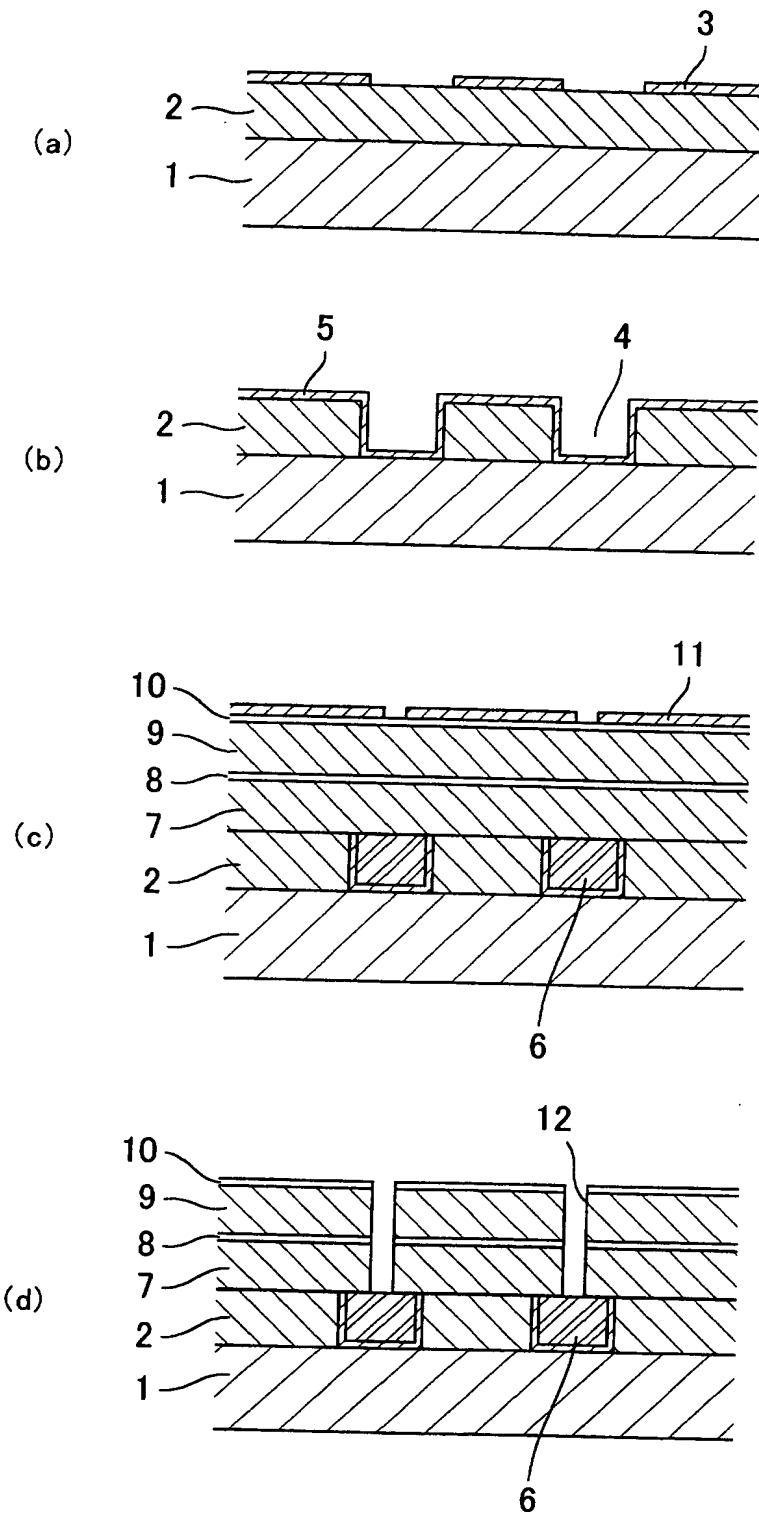
図 4 に続く後半の配線形成方法を説明するためのもので、(e)～(i)は図 4 の (d) に続くリソグラフィーを用いた配線構造形成の工程図である。

【符号の説明】

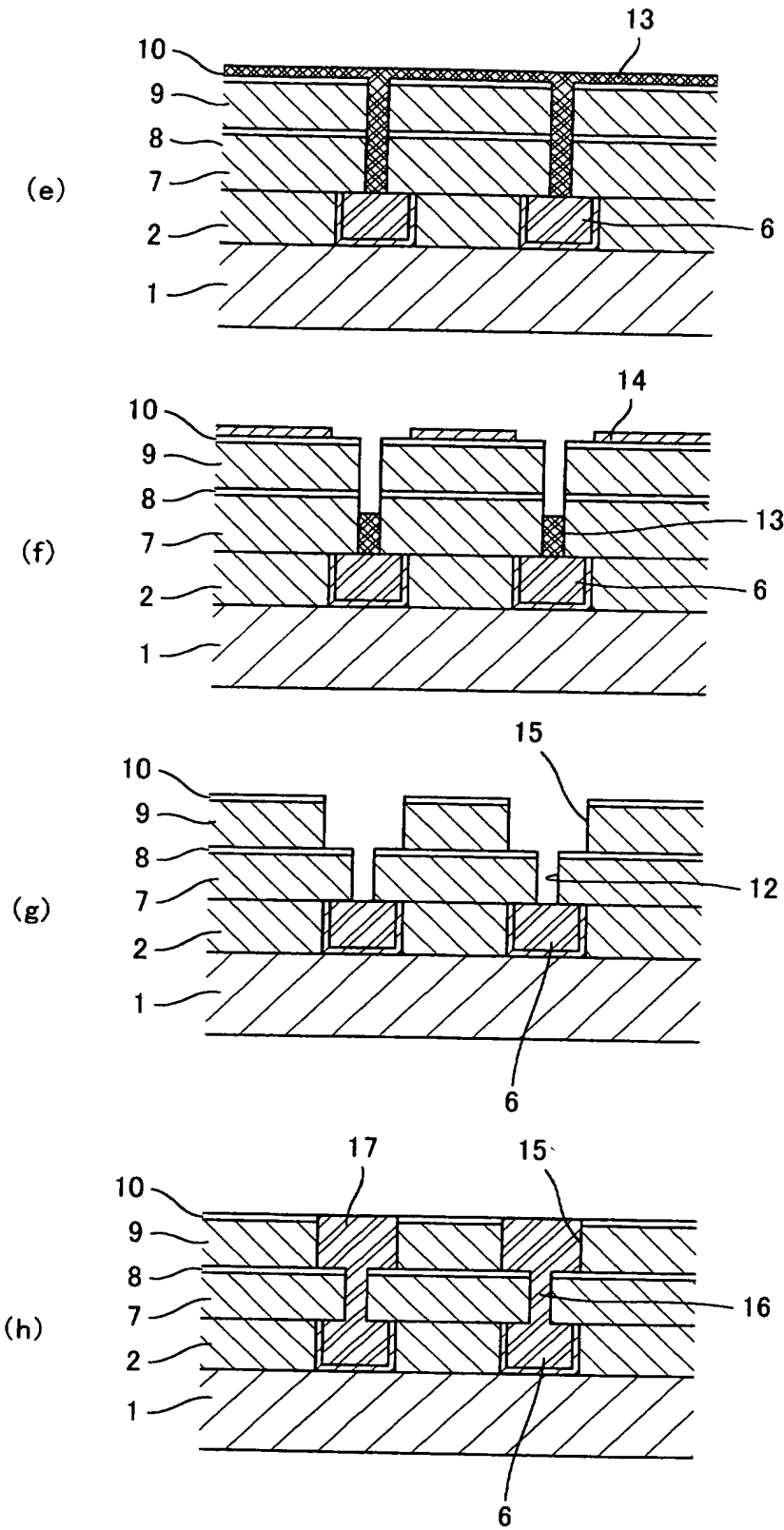
- 2 1 基板
- 2 2 低誘電体層
- 2 3 レジスト膜
- 2 4 配線溝 (トレンチ)
- 2 5 バリヤメタル
- 2 6 下層配線層 (金属層)
- 2 7 第 1 の低誘電体層
- 2 8 第 1 のエッチングストッパ膜
- 2 9 第 2 の低誘電体層
- 3 0 第 2 のエッチングストッパ膜
- 3 1 反射防止膜
- 3 2 レジストマスク
- 3 3 ビアホール (第 1 エッチング空間)
- 3 4 a 埋込材層
- 3 4 b 第 1 エッチング空間中の埋込材
- 3 5 反射防止膜
- 3 6 ホトレジストパターン
- 3 7 トレンチ (第 2 エッチング空間)
- 3 8 ビア配線
- 3 9 上層配線層

【書類名】 図面

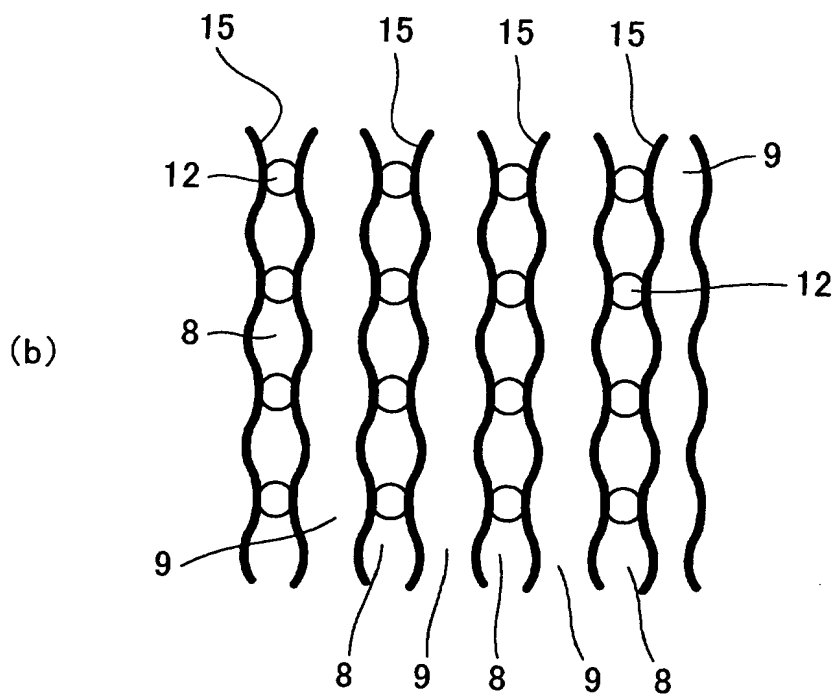
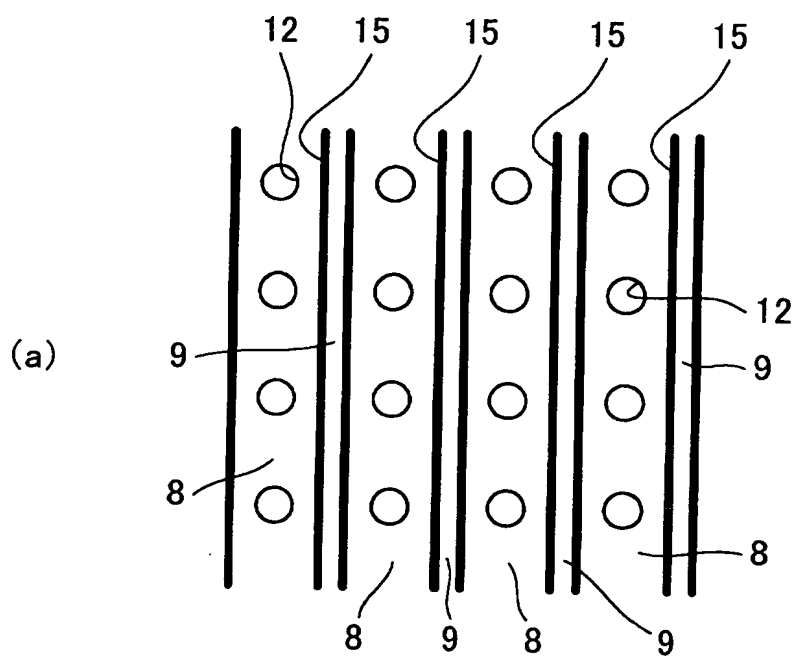
【図 1】



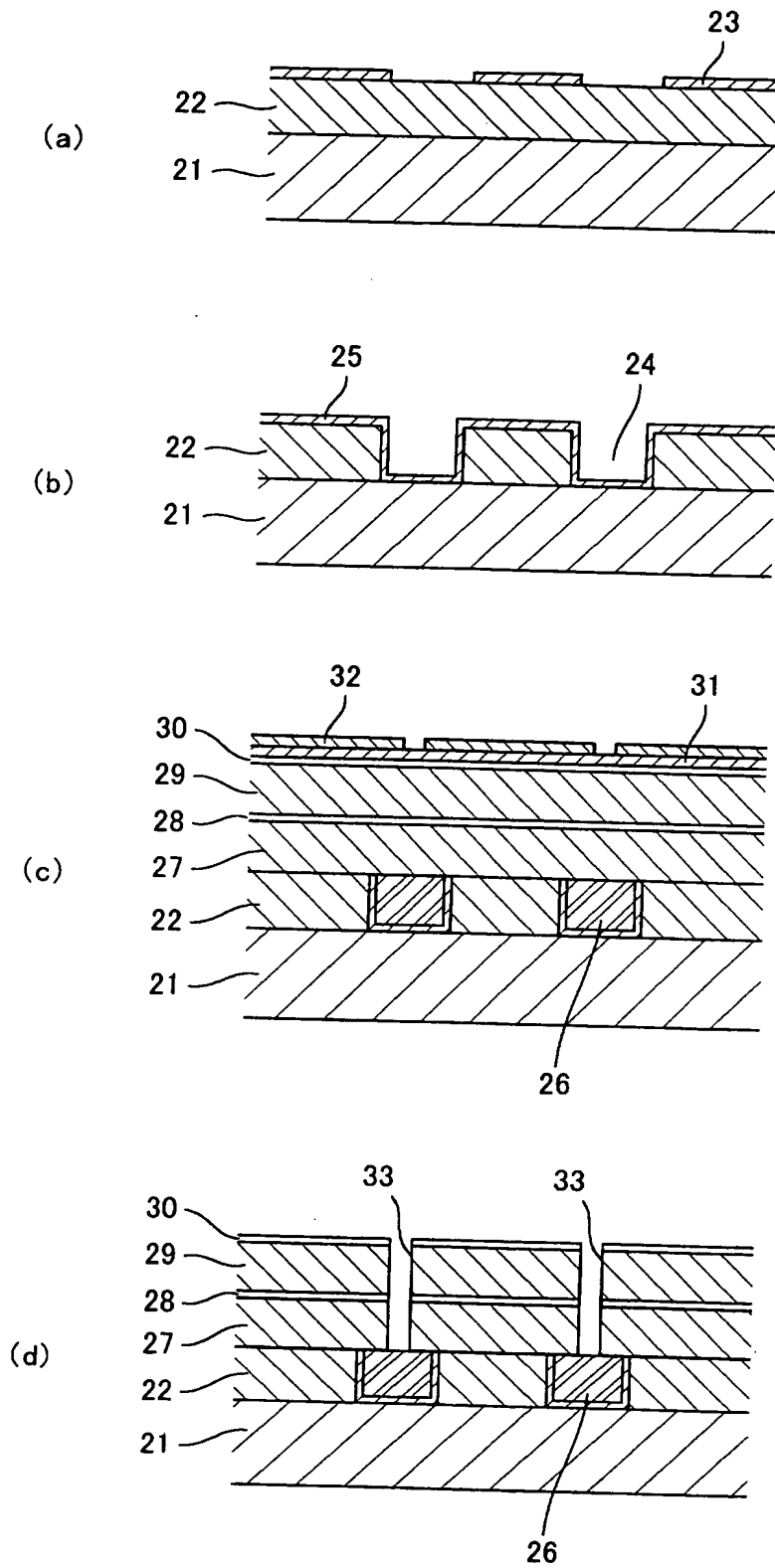
【図 2】



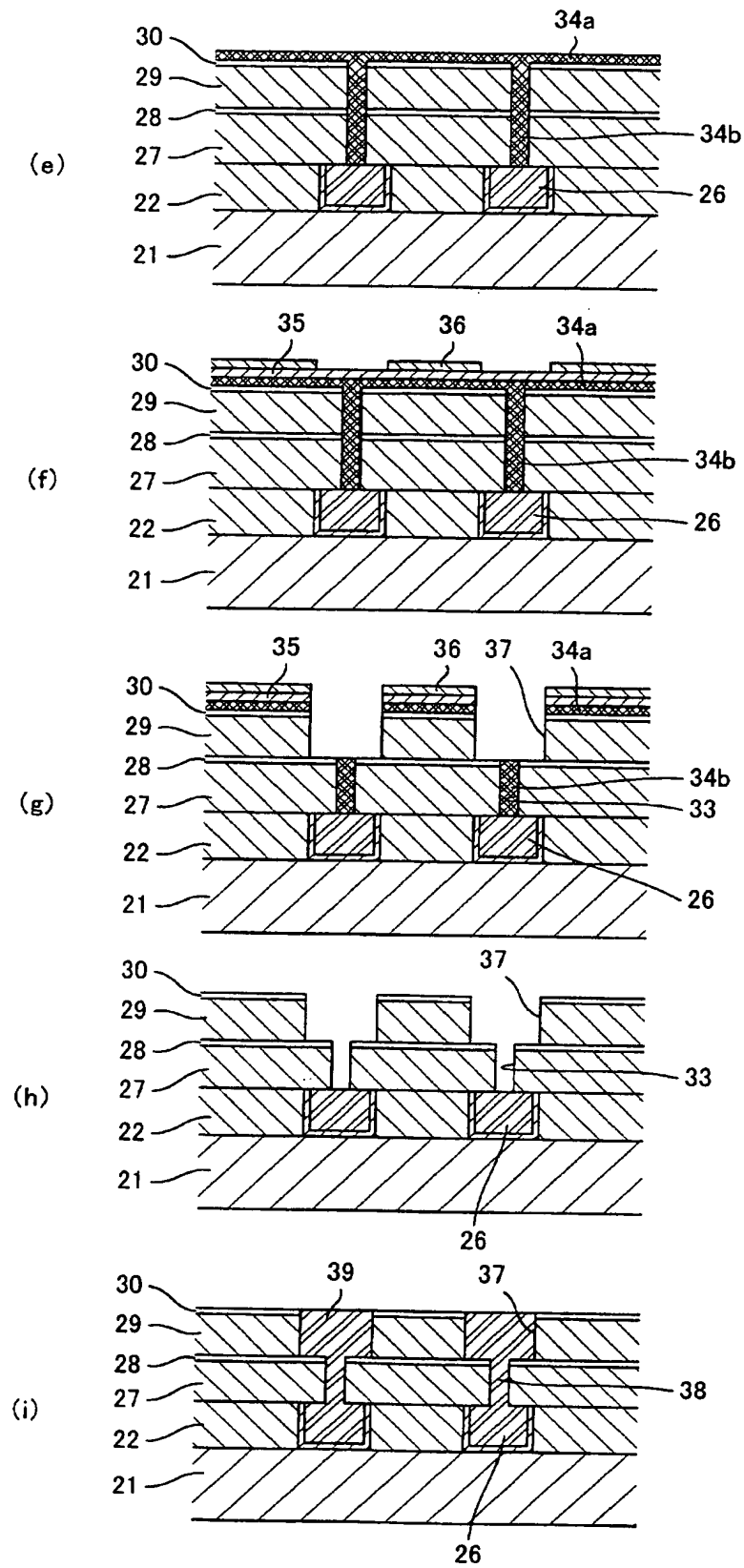
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 エッチング空間への入り込み特性や、使用後の除去容易性を維持しつつ、ポイズニング現象を抑止することのできるデュアルダマシン構造形成用埋め込み材料、および該埋め込み材料を用いたデュアルダマシン構造形成方法を提供する。

【解決手段】 所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂を樹脂成分として含有させて埋め込み材料を構成する。前記樹脂成分は、少なくとも下記一般式（1）

【化1】



（式中、 n は 1 以上の整数を表し、 X は炭素原子数 1 ～ 10 の直鎖もしくは分岐状のアルキル鎖、芳香性もしくは脂環性の環状アルキル鎖、アルキルエステル鎖であり、 Y は所定のエネルギーの印加を受けてスルホン酸残基を生じる置換基である。）

で表される繰り返し単位を有するものが好ましい。

【選択図】 図 5

特願 2 0 0 2 - 3 4 3 8 6 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 0 2 3 9]

1 . 変 更 年 月 日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変 更 理 由]

新 規 登 録

住 所

神 奈 川 県 川 崎 市 中 原 区 中 丸 子 1 5 0 番 地

氏 名

東 京 応 化 工 業 株 式 会 社